

Patent Abstracts of Japan

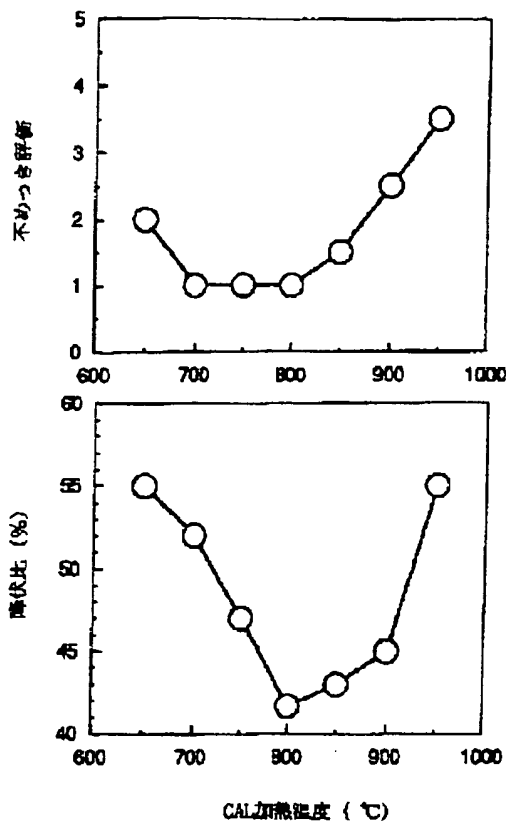
PUBLICATION NUMBER : 2000109966
 PUBLICATION DATE : 18-04-00
 APPLICATION DATE : 02-10-98
 APPLICATION NUMBER : 10281530

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : ISOBE MAKOTO;

INT.CL. : C23C 2/06 C21D 9/46 C23C 2/02 //
 C22C 38/00 C22C 38/58

TITLE : PRODUCTION OF HOT DIP
 GALVANIZED HIGH TENSILE
 STRENGTH STEEL SHEET
 EXCELLENT IN WORKABILITY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for producing a hot dip galvanized steel sheet free from nonplating, excellent in adhesion, moreover low in a yield ratio and having good workability.

SOLUTION: A plating base sheet contg., by weight, 0.005 to 0.15% C, 0.3 to 3.0% Mn and 0.05 to 1.0% Mo is subjected to annealing at the Ac1 transformation point to the Ac3 transformation point for at least one time, is cooled and is thereafter pickled to remove a surface concentrated layer, next, it is heated to the temp. range of the Ac1 transformation point to the Ac3 transformation point, is cooled in the temp. region from the heating temp. at least to the plating bath temp. at the rate equal to or above the critical cooling rate CR (°C/sec) expressed by $\log CR = -3.50 (Mowt.\%) - 1.20 (Mnwt.\%) - 0.16 (Siwt.\%) - 2.0 (Crwt.\%) - 0.08 (Niwt.\% + Cuwt.\%) - 0.32 (Pwt.\%) + 3.50$ in the case of $B \leq 0.0006$ wt.% and expressed by $\log CR = -3.50 (Mowt.\%) - 1.20 (Mnwt.\%) - 0.16 (Siwt.\%) - 2.0 (Crwt.\%) - 0.08 (Niwt.\% + Cuwt.\%) - 0.32 (Pwt.\%) + 3.20$ in the case of $B > 0.0006$ wt.%, is applied with hot dip galvanizing and is successively cooled in the temp. region to 300°C similarly at the rates in the above relations.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
C 2 1 D 9/46		C 2 1 D 9/46	J 4 K 0 3 7
C 2 3 C 2/02		C 2 3 C 2/02	
// C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
38/58		38/58	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-281530

(22) 出願日 平成10年10月2日 (1998.10.2)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 奥田 金晴

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 登坂 章男

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

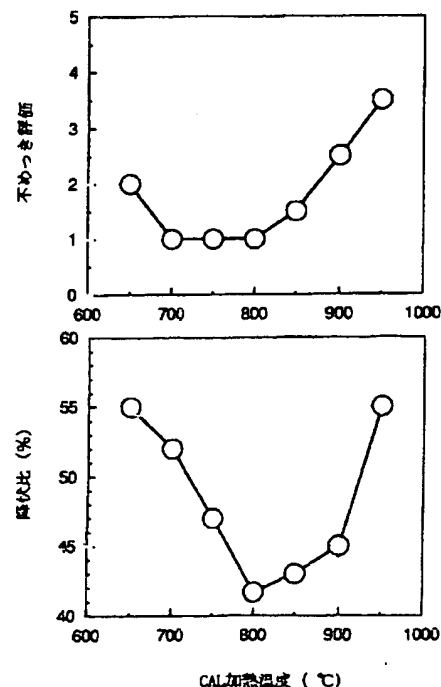
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 不めっきがなく、密着性に優れ、しかも降伏比が低く、良好な加工性を有する溶融亜鉛めっき高張力鋼板の新規な製造方法を提案する。

【解決手段】 C : 0.005 ~ 0.15wt%、Mn : 0.3 ~ 3.0 wt%、Mo : 0.05 ~ 1.0 wt% を含有するめっき母板を、 A_{c1} 変態点以上、 A_{c3} 変態点以下の温度で少なくとも1回は焼鈍し、冷却後に、酸洗して表面濃化層を除去し、次いで、 A_{c1} 変態点 ~ A_{c3} 変態点の温度範囲に加熱し、この加熱温度から少なくともめっき浴温度までの温度域を、 $B \leq 0.0006\text{wt\%}$ のとき、 $\log CR = -3.50 (\text{Mowt\%}) - 1.20 (\text{Mnwt\%}) - 0.16 (\text{Siwt\%}) - 2.0 (\text{Crwt\%}) - 0.08 (\text{Niwt\%} + \text{Cuwt\%}) - 0.32 (\text{Pwt\%}) + 3.50$ 、 $B > 0.0006\text{wt\%}$ のとき、 $\log CR = -3.50 (\text{Mowt\%}) - 1.20 (\text{Mnwt\%}) - 0.16 (\text{Siwt\%}) - 2.0 (\text{Crwt\%}) - 0.08 (\text{Niwt\%} + \text{Cuwt\%}) - 0.32 (\text{Pwt\%}) + 3.20$ で表される臨界冷却速度 CR (°C/sec) 以上の速度で冷却し、溶融亜鉛めっきを施し、引き続き300 °Cまでの温度域を、同様に上式の速度で冷却する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】C: 0.005 ~ 0.15wt%、

Mn: 0.3 ~ 3.0 wt%、

Mo: 0.05 ~ 1.0 wt%

を含有するめっき用母板を、 Ac_1 変態点以上、 Ar_3 変態点以下の温度で少なくとも1回は焼鈍し、冷却後に、酸洗して表面濃化層を除去し、次いで Ac_1 変態点~ Ac_3 変態点の温度範囲に加熱し、この加熱温度から少なくとも

記

 $B \leq 0.0006\text{wt\%}$ のとき、

$$\log CR = -3.50 (M\text{wt\%}) - 1.20 (Mn\text{wt\%}) - 0.16 (Si\text{wt\%}) - 2.0 (Cr\text{wt\%}) - 0.08 (Ni\text{wt\%} + Cu\text{wt\%}) - 0.32 (P\text{wt\%}) + 3.50 \quad (1)$$

 $B > 0.0006\text{wt\%}$ のとき、

$$\log CR = -3.50 (M\text{wt\%}) - 1.20 (Mn\text{wt\%}) - 0.16 (Si\text{wt\%}) - 2.0 (Cr\text{wt\%}) - 0.08 (Ni\text{wt\%} + Cu\text{wt\%}) - 0.32 (P\text{wt\%}) + 3.20 \quad (2)$$

ただし、CR: 臨界冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)

【請求項2】C: 0.005 ~ 0.15wt%、

Mn: 0.3 ~ 3.0 wt%、

Mo: 0.05 ~ 1.0 wt%

を含有するめっき用母板を、 Ac_1 変態点以上、 Ar_3 変態点以下の温度で少なくとも1回は焼鈍し、冷却後に、酸洗して表面濃化層を除去し、次いで、 Ac_1 変態点~ Ac_3 変態点の温度範囲に加熱し、この加熱温度から少なくと

記

 $B \leq 0.0006\text{wt\%}$ のとき、

$$\log CR = -3.50 (M\text{wt\%}) - 1.20 (Mn\text{wt\%}) - 0.16 (Si\text{wt\%}) - 2.0 (Cr\text{wt\%}) - 0.08 (Ni\text{wt\%} + Cu\text{wt\%}) - 0.32 (P\text{wt\%}) + 3.50 \quad (1)$$

 $B > 0.0006\text{wt\%}$ のとき、

$$\log CR = -3.50 (M\text{wt\%}) - 1.20 (Mn\text{wt\%}) - 0.16 (Si\text{wt\%}) - 2.0 (Cr\text{wt\%}) - 0.08 (Ni\text{wt\%} + Cu\text{wt\%}) - 0.32 (P\text{wt\%}) + 3.20 \quad (2)$$

ただし、CR: 臨界冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)

【請求項3】請求項1または請求項2において、めっき

用母板の成分組成が、

C: 0.005 ~ 0.15wt%、

Mn: 0.3 ~ 3.0 wt%、

Mo: 0.05 ~ 1.0 wt%、

を含み、かつ

Si: 0.05 ~ 0.5 wt%、

Cr: 0.05 ~ 1.0 wt%、

P: 0.02 ~ 0.1 wt%、

B: 0.0003 ~ 0.01wt%、

Ni: 0.05 ~ 1.5 wt%、

Cu: 0.05 ~ 1.5 wt%、

Nb: 0.3 wt%以下、

Ti: 0.3 wt%以下、および

V: 0.3 wt%以下

から選ばれるいずれか1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避免的なことを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

めっき浴温度までの温度域を、B含有量に応じて下記

(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却して、必要に応じて少なくともめっき浴温度まで加熱し、次いで溶融亜鉛めっきを施し、めっき後300 $^{\circ}\text{C}$ までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却することを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

めっき浴温度までの温度域を、B含有量に応じて下記

(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却して、必要に応じて少なくともめっき浴温度まで加熱し、次いで溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて、合金化処理を行い、合金化処理後300 $^{\circ}\text{C}$ までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却することを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車車体などに用いられる、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板(合金化したものを含む)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用の鋼板には、一般に、耐食性と加工性が必要であるため、種々の表面処理鋼板が用いられている。なかでも、溶融亜鉛めっき鋼板は、高度な耐食性を有しているとともに、再結晶焼鈍および亜鉛めっきを同一ラインで処理できる連続溶融亜鉛めっきライン(CGL)により、極めて安価に製造できるという利点を具えている。また、前記亜鉛めっきの後、引き続いて合金化処理を行った溶融亜鉛めっき鋼板は、とりわけ耐食性に優れ、溶接性やプレス成形性にも優れている。一方、近年、地球環境の改善を目指した燃費向上のための自動車の軽量化が迫られ、また、安全性向上のための衝突時の安全規制の強化が要請されるようになって、溶融亜鉛めっき鋼板にも高強度化(高張力化)が必要になってきた。

【0003】ところで、高張力鋼板には種々の強化機構

を利用したものが開発されているが、とりわけ、自動車の耐衝突特性に優れた鋼板として複合組織鋼板が挙げられる。複合組織鋼板は、フェライト相に、第2相として、主にマルテンサイト相を複合させた鋼板であり、この硬質な第2相を分散させることによって、組織強化による高強度化を図ったものである。複合組織鋼板の一般的な製造方法は、低炭素材にMnなどの合金元素を添加し、フェライトとオーステナイトの2相領域に加熱したのち、冷却し、オーステナイト相をマルテンサイトに低温変態させるものである。このマルテンサイト変態時に、マルテンサイトの周囲のフェライトに可動転位が導入され、降伏比（ $YR = \text{降伏強さ} / \text{引張強さ}$ ）が低くなる。このように降伏比が低い材料では、プレス成形時のしわの発生が抑えられるので、プレス成形に有利である。また、複合組織鋼板には、加工硬化（ n 値）が高く、均一伸びが高いという利点もある。

【0004】上述した2相域焼鈍において、オーステナイト相をマルテンサイト相に変態させるためには、合金元素の添加が必要である。例えば、特開昭57-152421号公報には、焼鈍後の冷却速度に応じて合金元素の添加量を規定する技術が提案されている。この開示技術のように、焼き入れ性を向上させるためには、Mn、Mo、Crなどの合金元素を添加する必要がある。ここで、Moはめっき性への影響が小さいものの、コストアップを招き、多量に添加することは難しい。このため、高強度化を図るための合金添加は、主としてMnあるいはCrを添加することによって対処していた。

【0005】しかし、このMn、Crは、一般に、焼鈍の過程で鋼板の表面に濃化して（表面濃化層の形成）、めっき性、とくに溶融亜鉛めっきする際の濡れ性を悪くし、めっきをもたらしことが知られているので、極力低減することが望ましい元素であるといえる。一方、溶融亜鉛めっき後に合金化処理する場合には、通常の連続焼鈍ライン（CAL）の場合に比べて冷却速度が遅くなるので、マルテンサイトを確保するためには、より多くの合金元素の添加が避けられなくなるという側面がある。このため、溶融亜鉛めっき後、合金化処理した溶融亜鉛めっき高張力鋼板で、低降伏比の特性が得られる程度に合金元素を添加すると、他方でめっきが発生し、外観を問題視する自動車用の部品への適用が困難になるという問題があった。

【0006】これらの問題に対する従来の方策としては、めっき濡れ性の改善について、例えば、鋼板を連続亜鉛めっきラインに導入するに先立って、電気めっきを行う方法（特開平2-194156号公報）、クラッド法によりSi、Mnなどの含有量の少ない組成の鋼を表層にする方

法（特開平3-199363号公報）が提案されている。しかし、これらの方法では、コストがかかり、生産性も悪い工程を新たに経る必要があるなどの問題が生じてしまう。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、溶融亜鉛めっき高張力鋼板を製造するに当たって、従来の既知技術は、めっきの発生、密着性の低下、降伏比の上昇（加工性の低下）などを招き、また、過度の合金添加や新たな附帯設備の増設などに伴って、生産性の低下やコストの上昇をもたらしていた。本発明は、従来技術が抱えていたこのような問題を解消した溶融亜鉛めっき高張力鋼板を製造するための新規な製造方法を提案することを目的とする。また、本発明の目的は、とくにめっきがなく、密着性に優れ、しかも降伏比が低く、良好な加工性を有する溶融亜鉛めっき高張力鋼板の新規な製造方法を提案することにある。さらに、本発明の他の目的は、具体的な特性として、引張強さが380～1000MPa、とりわけ440～580MPaで、降伏比が55%以下を満たし、めっき性がよい溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法を提案することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、めっき性と加工性を両立させるための溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について、鋭意研究した。その結果、合金元素を適正に添加したうえ、鋼板表面における成分濃化を抑制し、かつ、所望の複合組織を得るために適した、熱処理工程を採用することによって、上記の目的を達成できるとの知見を得て本発明を完成するに至った。その要旨構成は以下のとおりである。

【0009】(1) C：0.005～0.15wt%、Mn：0.3～3.0wt%、Mo：0.05～1.0wt%を含有するめっき母板を、 Ac_1 変態点以上、 Ar_3 変態点以下の温度で少なくとも1回は焼鈍し、冷却後に、酸洗して表面濃化層を除去し、次いで、 Ac_1 変態点～ Ac_3 変態点の温度範囲に加熱し、この加熱温度から少なくともめっき浴温度までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却して、必要に応じて（すなわち、前記冷却においてめっき浴温度未満まで鋼板を冷却した場合は）少なくともめっき浴温度まで加熱し、次いで（前記めっき浴温度までの加熱の有無にかかわらず）溶融亜鉛めっきを施し、めっき後300℃までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却することを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

記

$B \leq 0.0006\text{wt\%}$ のとき、

$$\log CR = -3.50 (M\text{wt\%}) - 1.20 (Mn\text{wt\%}) - 0.16 (Si\text{wt\%}) - 2.0 (Cr\text{wt\%}) - 0.08 (Ni\text{wt\%} + Cu\text{wt\%}) - 0.32 (P\text{wt\%}) + 3.50 \quad \cdots \cdots (1)$$

B>0.0006wt.%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.20 \quad \cdots \cdots (2)$$

ただし、CR：臨界冷却速度(℃/sec)

【0010】(2) C：0.005～0.15wt%、Mn：0.3～3.0 wt%、Mo：0.05～1.0 wt%を含有するめっき母板を、Ac₁変態点以上、Ar₃変態点以下の温度で少なくとも1回は焼鈍し、冷却後に、酸洗して表面濃化層を除去し、次いで、Ac₁変態点～Ac₃変態点の温度範囲に加熱し、この加熱温度から少なくともめっき浴温度までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却して、必要に応じて

記

B≤0.0006wt.%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.50 \quad \cdots \cdots (1)$$

B>0.0006wt.%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.20 \quad \cdots \cdots (2)$$

ただし、CR：臨界冷却速度(℃/sec)

【0011】(3) 上記(1)または(2)において、めっき用母板の成分組成が、

C：0.005～0.15wt%、Mn：0.3～3.0 wt%、
Mo：0.05～1.0 wt%

を含み、かつ

Si：0.05～0.5 wt%、Cr：0.05～1.0 wt%、
P：0.02～0.1 wt%、B：0.0003～0.01wt%、
Ni：0.05～1.5 wt%、Cu：0.05～1.5 wt%、
Nb：0.3 wt%以下、Ti：0.3 wt%以下、および
V：0.3 wt%以下

から選ばれるいずれか1種または2種以上を含有し、残部はFeおよび不可避免的からなることを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、本発明の成分組成を上記範囲に限定理由したについて説明する。

C：0.005～0.15wt%

Cは、第2相をマルテンサイト化し、また、そのマルテンサイト相の強度を確保するために必要な元素である。C量が0.005 wt%未満では、マルテンサイト化しにくく、複合組織を安定して得ることが困難となる。一方、0.15wt%を超えて添加するとマルテンサイトへの変態温度が低下し、マルテンサイト化しにくくなる。このため、C量は0.005～0.15wt%、好ましくは0.02～0.10wt%とする。

【0013】Mn：0.3～3.0 wt%

Mnは、焼き入れ性を向上させる元素として有効な元素であり、安定した複合組織を得るためには、少なくとも0.3 wt%は添加する必要がある。一方、Mn含有量が3.0 wt%を超えると、加工性が低下し、また、めっき性が本発

(すなわち、前記冷却においてめっき浴温度未満まで鋼板を冷却した場合は)少なくともめっき浴温度まで加熱し、次いで(前記めっき浴温度までの加熱の有無にかかわらず)溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて、合金化処理を行い、合金化処理後300℃までの温度域を、B含有量に応じて下記(1)式または(2)式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却することを特徴とする、加工性に優れた溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造方法。

明工程によっても改善できなくなる。このため、Mn量は、0.3～3.0 wt%、好ましくは1.0～2.4 wt%とする。

【0014】Mo：0.05～1.0 wt%

Moは、焼き入れ性を向上させるが、めっき性への悪影響が少ないので、強度確保の上で極めて有用な元素である。このような効果を発揮させるためには、0.05wt%以上の添加が必要である。一方、1.0 wt%を超える添加は、合金化の遅延を招くほか、コスト上昇にもつながるので、Mo添加量は0.05～1.0 wt%、好ましくは0.10～0.50wt%の範囲とする。本発明の鋼板は、上記組成を基本成分として、残部はFeおよび不可避免的不純物とすればよい。

【0015】以上の基本成分に加えて、高張力鋼板のさらなる材質改善をはかるために、焼入性改善元素としてSi、Cr、P、B、Ni、Cuのうち1種以上を、また、局部延性改善元素としてTi、Nb、Vのうち1種以上を、それぞれ添加してよい。

【0016】Si：0.05～0.5 wt%

Siは、鋼の強化と強度-伸びバランスに有用な元素である。その効果は0.05wt%以上の添加で得られるが、0.5 wt%を超えて添加すると、めっき性、とくに濡れ性を阻害する。このため、Si量は0.05～0.5 wt%とする。

【0017】Cr：0.05～1.0 wt%

Crは、マルテンサイト化を促進するとともに、マルテンサイトの分布状態を制御し、低降伏比化に有利な元素である。この効果は0.05wt%以上の添加で発現するが、1.0 wt%を超えて添加すると濡れ性を阻害する。よって、Cr量は、0.05～1.0 wt%の範囲で添加する。

【0018】P：0.02～0.1 wt%

Pは、強度向上のほか、伸びやr値の改善に有効な元素

である。これらの効果は0.02wt%以上で得られるが、0.1 wt%を超えての添加は、加工性の低下、靱性の低下をもたらすので、0.02~0.1 wt%の範囲とする。

【0019】B: 0.0003~0.01wt%

Bは、焼き入れ性を改善するほか、伸びの改善に有効な元素である。この効果は0.0003wt%以上で得られるが、0.01wt%を超えて添加すると析出による加工性の低下をきたす。よって、Bは0.0003~0.01wt%の範囲で添加する。

【0020】Ni: 0.05~1.5 wt%

Niは、焼き入れ性の向上に有効であり、めっき性への悪影響が少ない元素であるが、1.5 wt%を超えて添加すると伸びなどの加工特性を低下させるので、0.05~1.5 wt%の範囲で添加する。

【0021】Cu: 0.05~1.5 wt%

Cuは、焼き入れ性を向上させる元素である。この効果を発揮させるためには、0.05wt%以上の添加が必要であるが、1.5 wt%を超えて添加すると、熱間圧延におけるスケール疵の原因になりやすいので、0.05~1.5 wt%の範囲で添加する。

【0022】Nb: 0.3 wt%以下、Ti: 0.3 wt%以下、V: 0.3 wt%以下

Nb, Ti, Vは、微細な炭化物をフェライトへ析出させることによりフェライトの強度を上昇させ、伸びフランジ性などの局部延性を向上させるのに有効な元素である。但し、0.3 wt%を超えての添加は析出物が多くなりすぎて伸びの低下をまねくので、0.3 wt%を上限とする。なお、Nb, TiおよびVの3元素は、同等の効果をもち、0.3 wt%超の添加は伸びの低下をまねくので、合計量(Nb+Ti+V量)で0.3 wt%以下の範囲で添加するのが望ましい。

【0023】次に、溶融亜鉛めっき高張力鋼板の製造条件について説明する。上述した成分を有するスラブを溶製し、熱間圧延を行う。熱間圧延は、オーステナイト域で終了させることが好ましい。その後、表面の酸化スケールを酸洗により除去したのち、冷間圧延を行い、所定の板厚に調整する。これを A_{c1} 変態点以上、 A_{c3} 変態点以下の2相域温度に加熱(焼鈍)する。焼鈍は連続焼鈍ライン(以下、単に「CAL」と略記する)が好ましいが、バッチ焼鈍でもよい。上記CALでの加熱の目的は、鋼板表面に成分の濃化を促すとともに、鋼板を複合組織形成条件におき第2相に合金元素を濃化させることによって、めっき性を改善し、降伏比を低下させることにある。なお、表面直下3~30 μ m程度の深さに粒界酸化物が少量形成すると、めっき性にはなおよい。このようなCALでの加熱によって得られる効果は、1回の加熱で十分得られるが、複数回繰り返せば一層大きな効果が期待される。焼鈍時間はCALの場合、積算で30秒~15分が好ましい。

【0024】図1は、溶融亜鉛めっき鋼板のめっき性と

降伏比に及ぼすCAL加熱温度の影響を示したものである。ここに、溶融亜鉛めっき鋼板は、表1の鋼13(A_{c1} =710 $^{\circ}$ C、 A_{c3} =850 $^{\circ}$ C)を種々のCAL温度で加熱した後、連続溶融亜鉛めっきライン(以下単に「CGL」と略記)の加熱温度を760 $^{\circ}$ C、保持時間を60秒とし、めっき前(CGL加熱終了からめっき浴浸入まで)およびめっき後300 $^{\circ}$ Cまでを、それぞれ15 $^{\circ}$ C/秒、20 $^{\circ}$ C/秒とする速度で冷却して製造したものである。図1から、めっき性、降伏比とも良好な加熱温度は、 A_{c1} 変態点以上の温度範囲であるといえる。しかし、加熱温度が A_{c3} を超える γ 単相域になると、降伏比は高くなり、また、表面濃化に起因してめっき性も悪化する。これらの結果をもとに、本発明における焼鈍(CAL)での鋼板の到達温度は、鋼成分によって定まる A_{c1} 変態点以上、 A_{c3} 変態点以下(好ましくは950 $^{\circ}$ C以下)とする必要がある。なお、CALの雰囲気は、スケールの発生を抑制するために、鋼板に対し還元性とすることが必要であり、一般には、数%の H_2 を含む N_2 ガスを用いられよい。

【0025】通常、CALの還元雰囲気では、鉄は酸化されず、Mnなどが外部酸化層として現れる。ただしミクロ的にみると、粒界にそってMnの内部酸化物が存在することがあり、これが酸洗でもとれずに残る。また、CALで二相組織にすることは、フェライトの粒界にMnなどの元素が濃化した第2相を存在させることになるので、次工程でのCGLのサイクルで、それらの元素の表面への濃化が抑制できる。

【0026】上記加熱によって、鋼板表面には、鋼中のPが析出し、Si、Mn、Crなどが酸化物として濃化する。これらの濃化成分は、めっき性に対して悪影響を及ぼすので、この表面濃化層を除去する。このとき、内部酸化物は除去せず残すことが好ましいが、酸洗等の通常の工業的除去手段であれば、内部酸化物は除去されずに鋼板の表層部直下に残る。

【0027】酸洗に続いて、CGLの還元雰囲気の下で加熱(焼鈍)を行う。このときの温度は、めっき濡れ性や合金化速度の点からは650 $^{\circ}$ C以上あればよいが、複合組織の形成を考えると A_{c1} 変態点~ A_{r3} 変態点の2相域温度とする必要がある。CGLにて、 A_{c1} 変態点~ A_{c3} 変態点の温度に加熱することによって、合金元素がさらに第2相つまり γ 相へと濃化する。そして、この濃化部分は、その後所定速度で冷却したとき、マルテンサイト相となって複合組織の形成に寄与する。ここでいう合金元素とは、Mn、Moなどの置換型の合金元素であり、前述したCAL加熱やCGLでの加熱の温度域では、比較的拡散しにくい元素をいう。これらの合金元素は、かかる温度域における加熱をCALおよびCGLで繰り返すことによって、より局所的に濃化し、複合組織がより理想的に安定して形成される。ここで、CALでの加熱の役割は、一旦、フェライトと第2相との複合組織となし、CGLにおけるめっき前の加熱(焼鈍)の際に、第2相

にさらに合金元素を濃化させることにより、フェライトおよび第2相がより安定して形成されるようにすることにある。このとき、最終製品と同じ複合組織が得られればもちろんよいが、そうでなくとも、少なくとも粒界の3重点付近に合金元素が濃化するため、最終製品での複合組織形成が安定化する。

【0028】このように、CALおよびCGLの2工程で加熱すれば、内部酸化層の形成により、めっき性の上からも極めて望ましい表面状態が得られる。すなわち、CALでの加熱、酸洗による表面濃化層の除去を終えると、表面にミクロ的な内部酸化層が形成された鋼板となる。これを、CGLで加熱すると、めっき性に不利なSiやMnなどの合金元素は、粒界にそって表面に濃化しようとするが、これら合金元素は上記内部酸化物にトラップされて表面には移動できなくなる。一方で、鋼板表面では、還元雰囲気により、還元されたFe層が形成され、めっき性に好ましい表面になる。これらの相乗効果によって、めっき性が著しく向上するのである。

【0029】CGLにおいて加熱した後、熔融亜鉛めっき、あるいはさらに合金化処理を施して、最終的に複合組織からなる熔融亜鉛めっき高張力鋼板とするためには、CGLでの加熱温度から少なくともめっき浴温度まで、およびめっき浴温度から(あるいは合金化処理温度から) 300℃までの各温度域における冷却速度を以下の条件とすることが必要である。まず、CGLでの加熱温度からめっき浴温度(通常、550~450℃)までの温度域では、B含有量に応じて下記式で表される臨界冷却速度CR(℃/sec)以上の速度で冷却する。B≤0.0006wt%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.50$$

B>0.0006wt%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.20$$

上記各式で冷却することによって、合金元素の濃化部はマルテンサイトに変態し、降伏比が低い複合組織鋼板を

製造できる。なお、上式は、合金元素の含有量により、冷却過程でのパーライトの晶出曲線が変化するため、パーライトノーズにかからないよう合金元素の量に応じて冷却速度を制御しなければならないことを意味している。上記の冷却はめっき浴温度で終えて、そのまま熔融亜鉛めっきを施してもよい。また、めっき浴温度未満まで冷却した後、少なくともめっき浴温度まで加熱して熔融亜鉛めっきを施してもよい。

【0030】また、熔融亜鉛めっきを施した後、めっき温度から(さらに合金化処理を行う場合には、合金化処理温度(通常、470℃~Ac₁)から) 300℃までの温度域をも、上述した方法と同様にして、B含有量に応じて次式で表される臨界冷却速度以上の速度で冷却する。B≤0.0006wt%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.50$$

B>0.0006wt%のとき、

$$\log CR = -3.50 (Mwt\%) - 1.20 (Mnwt\%) - 0.16 (Siwt\%) - 2.0 (Crwt\%) - 0.08 (Niwt\% + Cuwt\%) - 0.32 (Pwt\%) + 3.20$$

冷却速度が上記速度より小さいと、オーステナイト相がマルテンサイトになる前にベイナイト変態してしまい、製品の降伏比が上昇する。

【0031】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明について説明する。表1に示す組成の鋼スラブを、1150℃に加熱したのち、仕上げ温度 900~850℃で熱間圧延した。この熱延板を酸洗したあと冷間圧延し、この冷延板をめっき用母板とした。これらの母板をCALで加熱(焼鈍)し、CGLにて、めっき前の加熱(焼鈍)を行い、めっきして、熔融亜鉛めっき鋼板とした。また、めっき後さらに合金化処理を行ったものも製造した。これら工程における、CALでの加熱、CGLでの加熱、めっき、合金化などの処理条件を、表2および以下に示す。

【0032】

【表1】

鋼記号	C	Si	Mn	P	Mo	Cr	Cu	Ni	B	Nb	Ti	V	log CR	CR	Ac ₁	Ac ₃
1	0.034	0.010	1.17	0.011	-	0.50	0.01	0.01	-	-	-	-	1.09	12.2	730	885
2	0.034	0.010	1.35	0.011	0.16	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	1.29	19.6	720	885
3	0.053	0.010	1.16	0.010	0.25	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	1.21	16.1	720	885
4	0.034	0.010	1.70	0.010	0.15	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	0.91	8.1	715	875
5	0.037	0.010	1.17	0.041	0.15	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	1.53	34.0	720	910
6	0.035	0.020	1.16	0.010	0.15	1.10	0.01	0.01	-	-	-	-	-0.63	0.2	740	880
7	0.035	0.010	2.40	0.010	-	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.61	4.1	710	855
8	0.036	0.010	2.00	0.010	0.120	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.67	4.7	710	865
9	0.034	0.010	2.00	0.010	-	0.32	0.01	0.01	-	-	-	-	0.45	2.8	720	865
10	0.035	0.010	1.70	0.010	0.220	-	0.01	0.01	0.0004	-	-	-	0.68	4.8	715	875
11	0.040	0.010	1.70	0.010	0.120	0.24	0.01	0.01	-	-	-	-	0.55	3.6	720	870
12	0.038	0.010	1.70	0.010	-	0.55	0.01	0.01	-	-	-	-	0.35	2.3	725	870
13	0.070	0.010	1.70	0.010	0.220	-	0.50	0.20	-	-	-	-	0.63	4.3	710	850
14	0.035	0.010	1.70	0.010	0.220	-	0.01	0.01	0.0010	-	-	-	0.38	2.4	710	885
15	0.120	0.010	1.70	0.010	0.220	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.68	4.8	715	830
16	0.035	1.000	1.70	0.010	0.220	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.53	3.4	690	920
17	0.035	0.01	1.70	0.011	0.15	0.01	0.01	0.01	-	0.05	-	-	0.91	8.1	715	875
18	0.035	0.01	1.70	0.011	0.15	0.01	0.01	0.01	-	-	0.12	-	0.91	8.1	715	875
19	0.035	0.01	1.70	0.011	0.15	0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.08	0.91	8.1	715	875

【0033】

【表2】

鋼記号	めっき母板	板厚 (mm)	CAL 加熱温度 (℃)	CGL加熱		めっき前 冷却速度 ℃/sec	合金化後 冷却速度 ℃/sec	*	めっき 層中の Fe (%)	めっき き性	耐バウダ リング性 cps	YS MPa	TS MPa	EI %	YEl %	YR %	摘 要
				温度℃	時間 sec												
1	冷延板	0.8	800	780	60	15	30	F+M	9.5	1	2150	202	374	42.0	0.1	54.0	発明例
2	冷延板	0.8	760	780	60	40	35	F+M	9.7	1	2230	210	412	41.2	0.0	51.0	発明例
3	冷延板	0.8	820	800	60	15	20	F+P+B	9.8	1	2900	302	445	37.9	0.0	67.9	比較例
4	冷延板	0.8	800	780	60	15	30	F+M	10.2	1	2380	242	473	37.8	0.0	51.2	発明例
5	冷延板	0.8	800	760	60	15	30	F+P+B	9.8	1	2910	356	452	36.2	0.0	78.8	比較例
6	冷延板	0.8	800	760	60	15	30	F+M	9.7	5	4410	195	448	49.2	0.0	43.5	比較例
7	冷延板	0.8	800	760	60	10	20	F+M	10.2	1	2210	248	557	34.0	0.0	44.5	発明例
8	冷延板	0.8	800	760	60	15	20	F+M	10.3	1	2270	233	538	34.2	0.0	43.3	発明例
9	冷延板	0.8	800	760	60	8	20	F+M	9.7	1	1900	259	528	36.2	0.0	49.1	発明例
10	冷延板	0.8	800	760	60	15	20	F+M	9.7	1	2350	202	484	37.2	0.0	41.7	発明例
11	冷延板	0.8	680	800	60	15	20	F+M	9.8	4	4250	280	449	38.4	0.0	62.4	比較例
12	冷延板	0.8	780	760	60	8	20	F+M	10.2	1	2500	261	498	36.2	0.0	52.4	発明例
13	冷延板	0.8	780	780	60	15	20	F+M	10.2	1	2410	280	598	30.2	0.0	46.8	発明例
14	冷延板	0.8	780	780	60	15	20	F+M	10.2	1	2340	256	478	36.8	0.0	53.6	発明例
15	冷延板	0.8	780	780	60	15	20	F+B+T	9.7	2	2700	558	678	27.5	0.0	82.3	比較例
16	冷延板	0.8	780	780	60	15	10	F+M	9.7	5	4780	282	529	35.6	0.0	53.3	比較例
17	冷延板	0.8	800	780	60	15	30	F+M	9.8	1	2400	343	672	32.1	0.0	51.0	発明例
18	冷延板	0.8	800	780	60	15	30	F+M	9.8	1	2420	323	621	33.1	0.0	52.0	発明例
19	冷延板	0.8	800	780	60	15	30	F+M	9.7	1	2430	306	582	33.8	0.0	52.5	発明例

*) P:フェライト、M:マルテンサイト、B:ベイナイト、T:残留オーステナイト

【0034】

・CAL、CGLでの加熱（焼鈍・めっき前加熱）
 雰囲気：5% H_2 + N_2 ガス（露点-20℃）
 ・表面濃化層の除去
 塩酸酸洗（濃度：5% HCl の水溶液）
 温度：60℃
 浸漬時間：6秒

・めっき

めっき浴のAl濃度：0.13wt%
 浴温：475℃
 板温：475℃
 浸漬時間：3秒
 目付け量：45g/ m_2

なお、表2中、No.13の鋼は、CGLにおいてめっき前

加熱後350℃まで冷却し、その後475℃まで加熱してめっきを施した。他の鋼は、CGLにおいてめっき前加熱後475℃まで冷却し、引き続きめっきを施した。

・合金化

処理温度：470～550℃

合金化後のFe濃度目標：10wt% (X線を使ったオンライン制御を行った)

【0035】得られた供試鋼板について、引張特性(降伏強さYS、引張強さTS、伸びEI、降伏伸びYEI、降伏比YR)、めっき性(めっきの程度)およびパウダリング性を調査した。

・めっき性およびパウダリング性の評価方法

めっき欠陥の判定は、目視により、めっき欠陥が全くないものを「1」、もっともめっきの多いものを「5」とする5段階で評価した。耐パウダリング性は90°曲げ戻しの後、セロテープに付着した亜鉛粉を蛍光X線にて測定した。蛍光X線は、亜鉛粉の亜鉛の蛍光X線を計数管で2分カウントした。セロテープにうっすらと亜鉛粉が付着した状態が2000cpsであり、2500cps以下であれば、自動車などのプレス成形に耐えうるものとな

る。これらの測定結果を併せて表2に示す。なお、めっき層中Fe含有量は、硫酸によりめっき層を溶解し、原子吸光にて測定した。

【0036】表2から、本発明によって製造した溶融亜鉛めっき高張力鋼板は、いずれも、合金化処理の有無にかかわらず、めっき性、耐パウダリング性が良好であるとともに、降伏比が54.0以下の低い値が得られることがわかる。

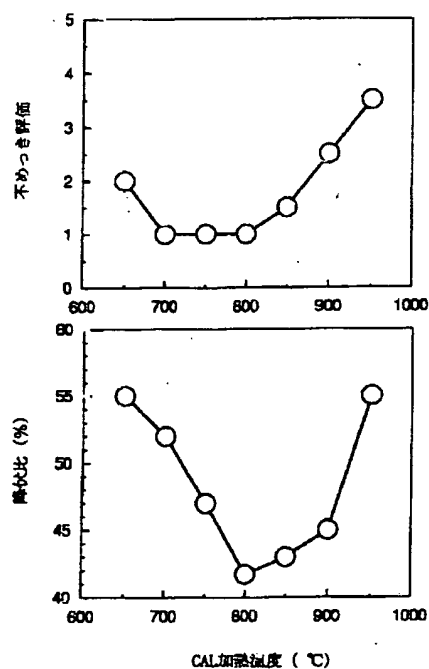
【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、表面濃化層の除去、内部酸化層の形成、複合組織の形成が有効に作用して、優れためっき性と耐パウダリング性、低降伏比を共に満たした、溶融亜鉛めっき高張力鋼板を提供することが可能になる。したがって、本発明は、耐食性と加工性が求められる自動車の車体などの品質向上や生産性の向上に寄与するところが極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶融亜鉛めっき鋼板のメッキ性と降伏比に及ぼすCAL加熱温度の影響を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古君 修
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 磯部 誠
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA23 AB02 AB28 AC02
AC12 AC73 AE12 AE18
4K037 EA02 EA04 EA05 EA15 EA16
EA17 EB06 FJ05 FJ06 GA05
GA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.